

3/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015819006

WPI Acc No: 2003-881209/200382

XRAM Acc No: C03-249583

**Manufacture of graft polymer for shock-proof resin, involves obtaining organo-polysiloxane group composite rubber, emulsifying and performing emulsion-polymerization using acid catalyst**

Patent Assignee: NIPPON A & L KK (NIAL-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2003096142	A	20030403	JP 2001290159	A	20010921	200382 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2001290159 A 20010921

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2003096142	A		8	C08F-283/12	

Abstract (Basic): JP 2003096142 A

NOVELTY - The method involves polymerizing preset radical polymerizable monomers in presence of organo-polysiloxane group composite rubber latex, to obtain organo-polysiloxane group composite rubber. The composite rubber and water are emulsified in presence of

emulsifier. Emulsion-polymerization is performed using an acid catalyst, such that the organo-polysiloxane conjugates with rubber component in the presence of rubber latex.

DETAILED DESCRIPTION - The method involves polymerizing radical polymerizable monomers such as aromatic vinylic monomer, vinyl cyanide

monomer and/or (meth)acrylic acid alkyl ester group monomer, in the presence of organo-polysiloxane group composite rubber latex, to obtain

an organo-polysiloxane group composite rubber of formula  $R_1Si(OR_2)_3$ ,

$(R_3SiO)_m$  and/or  $R_4O(R_5SiO)_nR_4$ , where  $R_1, R_3$  and  $R_5$  are 1-10C hydrocarbon group,  $R_2$  and  $R_4$  are H or 1-4C hydrocarbon group,  $m$  is 3-10, and  $n$  is 2-200. The composite rubber and water are emulsified in

the presence of an emulsifier. Emulsion-polymerization is performed using an acid catalyst, such that the organo-polysiloxane conjugates

with one or more type of rubber component in the presence of rubber latex. The organo-polysiloxane group latex after extraction, has viscosity of 10000 mPa.second or more at 25degreesC and mean particle

diameter of 50-200 nm. An INDEPENDENT CLAIM is included for manufacture

of shock-proof resin which involves blending the graft polymer to styrene resin or acrylic-type resin.

USE - For manufacture of shock-proof resin (claimed) used for black molded product.

ADVANTAGE - Industrial manufacture of shock proof resin is performed simply. Industrial utilization value of the graft copolymer is increased. The graft polymer has favorable impact strength and external appearance. The molded product has excellent jet-black degree.

pp; 8 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Component: The rubber component is poly alkyl(meth)acrylate group rubber and/or conjugate diene rubber. The styrene resin or acrylic-type resin is styrene-acrylonitrile copolymer, styrene-methyl-methacrylate copolymer, reinforced polystyrene resin, acrylonitrile-butadiene-styrene resin, acrylonitrile-ethylene-propylene-styrene resin, methyl-methacrylate-butadiene-styrene resin or acrylonitrile-n-butylacrylate styrene resin.

Title Terms: MANUFACTURE; GRAFT; POLYMER; SHOCK; PROOF; RESIN; OBTAIN; ORGANO; POLYSILOXANE; GROUP; COMPOSITE; RUBBER; EMULSION; PERFORMANCE;

EMULSION; POLYMERISE; ACID; CATALYST

Derwent Class: A13; A14; A26; A60; A82; G02

International Patent Class (Main): C08F-283/12

International Patent Class (Additional): C08F-002/22; C08L-025/04;

C08L-033/04; C08L-051/08

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-C01A; A04-F01A; A06-A00E; A08-M09B; A10-B03;

A10-C03; A12-H09; G02-A05

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 H0146; G0475-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F12 H0146; G0339-R G0260 G0022

D01

D12 D10 D26 D51 D53 D63 F41 F89 D11 H0146; P1445-R F81 Si 4A;

H0088

H0011; H0124-R; L9999 L2528 L2506; L9999 L2551 L2506; H0033

H0011;

P1741 ; P0088

\*002\* 018; G0339-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D63 F41 F89

D11

H0146; H0000; H0011-R; H0124-R; P0088

\*003\* 018; G0817-R D01 D51 D54 D56; H0000; H0011-R; H0124-R

\*004\* 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58

D76

D88; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83

F12;

H0022 H0011; H0124-R; P1741 ; P0088 ; P0157

\*005\* 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58

D76

D88; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83

F12;

R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84; H0033

H0011

; H0124-R; P0328 ; P1741 ; P0088 ; P0191

\*006\* 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58  
 D76  
 D88; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53  
 D58  
 D63 D85 F41 F89; H0022 H0011; H0124-R; P1741 ; P0088  
 \*007\* 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58  
 D76  
 D88; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82;  
 R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83;  
 R00817  
 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12; H0033  
 H0011;  
 H0124-R; P1150 ; P1741 ; P0088  
 \*008\* 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58  
 D76  
 D88; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53  
 D58  
 D63 D85 F41 F89; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56  
 D58  
 D84; H0033 H0011; H0124-R; P0328 ; P1741 ; P0088 ; P0146  
 \*009\* 018; R24024 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53  
 D58  
 D63 D86 F41 F89; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51  
 D53  
 D58 D83 F12; H0022 H0011; H0124-R; P0088  
 \*010\* 018; ND01; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747; K9745-R; ND03  
 \*011\* 018; C999 C000-R  
 ?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-96142

(P2003-96142A)

(43) 公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 283/12		C 0 8 F 283/12	4 J 0 0 2
2/22		2/22	4 J 0 1 1
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	4 J 0 2 6
33/04		33/04	
51/08		51/08	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-290159(P2001-290159)

(22) 出願日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(71) 出願人 399034220

日本エイアンドエル株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 竜田 篤夫

愛媛県新居浜市菊本町2丁目10番2号 日

本エイアンドエル株式会社内

(72) 発明者 橋場 篤志

愛媛県新居浜市菊本町2丁目10番2号 日

本エイアンドエル株式会社内

(72) 発明者 宝田 充弘

群馬県高崎市剣崎町279-6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフト重合体の製造方法及び耐衝撃性樹脂の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 簡便かつ工業的に生産性の高い耐衝撃改質剤を製造し、かつスチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂に配合して、耐衝撃性、樹脂外観が良好な商品価値の高い耐衝撃性樹脂を提供すること。

【解決手段】 オルガノポリシロキサン系複合ゴムラテックス存在下、芳香族ビニル、シアン化ビニル、(メタ)アクリル酸アルキルエステルから選ばれた1種以上のラジカル重合性単体をグラフト重合する製造方法において、オルガノポリシロキサン系複合ゴムが、乳化剤存在下、シラン化合物、水とを乳化し、続いて酸触媒を用いて乳化重合してなるオルガノポリシロキサンで、平均粒径が50～200nmの範囲に有り、かつ抽出後の25℃における粘度が10,000mPa・s以上であるオルガノポリシロキサン系ラテックス存在下で他の1種以上のゴム成分と複合化するグラフト重合体の製造方法。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノポリシロキサン系複合ゴムラテックスの存在下、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体から選ばれた1種もしくは2種以上のラジカル重合性単量体をグラフト重合する製造方法において、オルガノポリシロキサン系複合ゴムが、乳化剤存在下、一般式 $R^1Si(OR^2)_3$ と $(R^3)_2SiO)_m$ 及び/又は $R^4O(R^5)_2SiO)_nR^4$ 、水とを乳化し、続いて酸触媒を用いて乳化重合してなるオルガノポリシロキサンで、平均粒径が50～200nmの範囲に有り、かつ抽出後の25℃における粘度が10,000mPa・s以上であるオルガノポリシロキサン系ラテックス存在下で他の1種以上のゴム成分と複合化する事を特徴とするグラフト重合体の製造方法(式中、 $R^1, R^3, R^5$ は炭素数1～10の非置換もしくは置換の炭化水素基を、 $R^2, R^4$ は水素原子もしくは炭素数1～4の炭化水素基を、 $m$ は3及至10の整数、 $n$ は2及至200の整数を表す。)

【請求項2】 オルガノポリシロキサン系複合ゴムを構成する他のゴム成分がポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム及び/又は共役ジエン系ゴムである事を特徴とする請求項1記載のグラフト重合体の製造方法。

【請求項3】 請求項1～2記載の製造方法で得られたグラフト重合体を、スチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂に配合する事を特徴とする耐衝撃性樹脂の製造方法。

【請求項4】 スチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂が、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、HIPS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、MBS樹脂、AAS樹脂である請求項3記載の耐衝撃性樹脂の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は乳化重合で製造されるグラフト重合体の製造方法に関するもので、より詳しくは特定のオルガノポリシロキサン系ラテックスを用いてなる特定の複合ゴムグラフト重合体の製造方法及び該グラフト重合体をスチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂に配合する事を特徴とする耐衝撃性樹脂の製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】オルガノポリシロキサンはその優れた衝撃吸収性、撥水性、離型性等を生かし、熱可塑性樹脂や耐衝撃性ゴム、各種塗料、コーティング剤の改質剤として広く応用されている。従来、これらの改質剤としては高分子量のジメチルポリシロキサンオイルやシリコーンガムが一般的であるが、熱可塑性樹脂に分散しにくく高温での混練或いは有機溶剤溶解等が必要であった。更にオルガノポリシロキサンは一般に熱可塑性樹脂との相溶

性に乏しいので、相溶性及び分散性を高める目的でラジカル重合性オルガノポリシロキサンとビニルモノマーとの交叉重合体が多く開示されている(特開平1-190746号,同6-25492号,同6-145451号公報等)。これらの交叉重合体は特にビニル系樹脂との相溶性が高まり、耐衝撃性に優れた成形品が得られる。また、オルガノポリシロキサン高重合体を熱可塑性樹脂に分散する場合、シリコーン粒子が大きかったり、粒径分布が広いと樹脂外観が悪くなる。特に黒色成形品において漆黒度が悪くなり、商品価値が低くなる等の欠点があった。そこで、特開平5-194740号公報では0.1μm以下の平均粒子径でかつ粒子径の標準偏差が0.07μm以下のシリコーンラテックスの製造方法が開示されており、また特開2000-186182号公報で粒子径0.08～0.16μmのシリコーン・アクリル複合ゴムラテックスでアクリル樹脂を改質する方法が開示されている。

【0003】しかしながら、特開平6-25492号公報等々に示されているラジカル重合性不飽和基含有オルガノポリシロキサンとビニルモノマーとの交叉重合体の製造方法は、複合ゴムグラフトの粒径を制御する事が困難である事から工業的には好ましい方法とは言えない。特開平5-194740号公報は粒子径0.1μm以下のシリコーンラテックスの製造方法を示しているが、オルガノポリシロキサンとシロキサン系グラフト交叉剤との乳化重合において、重合温度を60℃以上という高温にしなければいけない事、ブリエマルジョンを長時間かけて滴下重合するという方法は工業的に不利である。

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者等は非常に簡便かつ工業的に生産性の高いスチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂の耐衝撃性向上について鋭意検討した結果、重合度及び粒子径が制御されたオルガノポリシロキサン系ラテックスの存在下で他の1種以上のゴム成分と複合化した複合ゴムに、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体から選ばれた1種もしくは2種以上のラジカル重合性単量体をグラフト重合したグラフト重合体を配合する事により、著しく耐衝撃性が改善される事を見出し、本発明を完成させるに至った。

##### 【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、〔1〕オルガノポリシロキサン系複合ゴムラテックス存在下、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体から選ばれた1種もしくは2種以上のラジカル重合性単量体をグラフト重合する製造方法において、オルガノポリシロキサン系複合ゴムが、乳化剤存在下、一般式 $R^1Si(OR^2)_3$ と $(R^3)_2SiO)_m$ 及び/又は $R^4O(R^5)_2SiO)_nR^4$ 、水とを乳化し、続いて酸触媒を用い

て乳化重合してなるオルガノポリシロキサンで、平均粒径が50～200nmの範囲に有り、かつ抽出後の25℃における粘度が10,000mPa・s以上であるオルガノポリシロキサン系ラテックス存在下で他の1種以上のゴム成分と複合化する事を特徴とするグラフト重合体の製造方法(式中、 $R^1, R^3, R^5$ は炭素数1～10の非置換もしくは置換の炭化水素基を、 $R^2, R^4$ は水素原子もしくは炭素数1～4の炭化水素基を、 $m$ は3及至10の整数、 $n$ は2及至200の整数を表わす。)、

〔2〕オルガノポリシロキサン系複合ゴムを構成する他のゴム成分がポリアルキル(メタ)アクリレート系ゴム及び/又は共役ジエン系ゴムである事を特徴とする

〔1〕記載のグラフト重合体の製造方法、〔3〕〔1〕～〔2〕記載の製造方法で得られたグラフト重合体を、スチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂に配合する事を特徴とする耐衝撃性樹脂の製造方法、〔4〕スチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂が、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、HIPS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、MBS樹脂、AAS樹脂である〔3〕記載の耐衝撃性樹脂の製造方法を提供するものである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。一般式 $R^1Si(OR^2)_3$ と $(R^3)_2SiO$ 及び/又は $R^4O(R^5)_2SiO$ を乳化する事の出来る乳化剤としてはアニオン系或いはノニオン系であれば特に限定はされないが、アニオン系活性剤が好ましく、炭素数が6から18のアルキル基で置換されたアルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸、ポリオキシエチレン脂肪酸フェニルエーテルサルフェート類、ポリオキシエチレン脂肪酸サルフェート類、及び/又はそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好適に用いられる。具体的にはオクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、オレイルサルフェート、セチルサルフェート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテルサルフェート、エトキシ化ラウリルサルフェート、エトキシ化オレイルサルフェート、エトキシ化セチルサルフェート、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナトリウムオクチルサルフェート、ナトリウムラウリルサルフェート、アンモニウムラウリルサルフェート、ナトリウムポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート等が例示される。該乳化剤の配合量としては、エマルジョン中好ましくは0.1～10重量%である。0.1重量%未満では乳化剤の安定性が不十分となり、また10重量%を超えると、複合ゴムグラフト重合体ラテックスを塩析する際

に泡立ちやすくなるので好ましくない。

【0007】本発明に用いられるオルガノポリシロキサンラテックスの出発原料としては一般式 $R^1Si(OR^2)_3$ と $(R^3)_2SiO$ 及び/又は $R^4O(R^5)_2SiO$ が使用される。但し、式中、 $R^1, R^3, R^5$ は炭素数1～10の非置換もしくは置換の炭化水素基を、 $R^2, R^4$ は水素原子もしくは炭素数1～4の炭化水素基を、 $m$ は3及至10の整数、 $n$ は2及至200の整数を表わす。 $R^1Si(OR^2)_3$ で表されるオルガノシランは本発明のラテックスを分岐状にするための出発物質であり、 $R^1$ としては炭素数1～10の非置換もしくは置換の炭化水素基を $R^2$ としては炭素数1～4のアルキル基が好ましく、具体的にはメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が例示される。該オルガノシランの配合量としては、エマルジョン中好ましくは0.01～2重量%である。0.01重量%未満ではラテックスの重合度が低くなり、2重量%を超えるとラテックスが硬くなりやすく、時折ゲル化する事も有り好ましくない。

【0008】次に本発明のラテックス主成分の出発原料である $(R^3)_2SiO$ 及び/又は $R^4O(R^5)_2SiO$ は特に制限されないが、環状オルガノポリシロキサン、両末端がシラノールの線状ジオルガノポリシロキサン、両末端が低級アルコキシ基の線状ジオルガノポリシロキサンやこれらの混合物が好適に用いられる。 $R^3, R^5$ は炭素数1～10の非置換もしくは置換の炭化水素基を表し、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基、トリフルオロプロピル基等のハロアルキル基を表わす。 $m$ は3及至10の整数を表わす。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、1,1-ジエチルヘキサメチルシクロテトラシロキサン、フェニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン、1,1-ジフェニルヘキサメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラフェニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5-トリビニルトリメチルシクロトリシロキサン、1,3,5-トリフェニルトリメチルシクロトリシロキサン、1,3,5-トリス(トリフルオロプロピル)トリメチルシクロトリシロキサン等が例示される。線状のジオルガノポリシロキサンの末端基はシラノール基、メトキシ

基、エトキシ基が好ましく、 $n$ は2及至200の整数を表わす。具体的には下記式のポリシロキサンが例示される（但しMeはメチル基を、Etはエチル基を、Phはフェニル基を表わす）。

【0009】 $\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}-\text{H}$ 、 $\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{20}-\text{H}$ 、 $\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{40}-\text{H}$ 、 $\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{100}-\text{H}$ 、 $\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{200}-\text{H}$ 、 $\text{MeO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}-\text{Me}$ 、 $\text{MeO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{20}-\text{Me}$ 、 $\text{MeO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{40}-\text{Me}$ 、 $\text{MeO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{100}-\text{Me}$ 、 $\text{MeO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{200}-\text{Me}$ 、 $\text{EtO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}-\text{Et}$ 、 $\text{EtO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{20}-\text{Et}$ 、 $\text{EtO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{40}-\text{Et}$ 、 $\text{EtO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{100}-\text{Et}$ 、 $\text{EtO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{200}-\text{Et}$ 、 $\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}-(\text{Ph}_2\text{SiO})_2-\text{H}$ 、 $\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{20}-(\text{Ph}_2\text{SiO})_4-\text{H}$ 、 $\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{40}-(\text{Ph}_2\text{SiO})_8-\text{H}$ 、 $\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{100}-(\text{Ph}_2\text{SiO})_{20}-\text{H}$ 、 $\text{HO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}-(\text{Ph}_2\text{SiO})_5-\text{H}$ 、 $\text{MeO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}-(\text{Ph}_2\text{SiO})_2-\text{Me}$ 、 $\text{MeO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{20}-(\text{Ph}_2\text{SiO})_4-\text{Me}$ 、 $\text{MeO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{40}-(\text{Ph}_2\text{SiO})_8-\text{Me}$ 、 $\text{MeO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{100}-(\text{Ph}_2\text{SiO})_{20}-\text{Me}$ 。

【0010】これらの環状及び／又は線状のポリシロキサンの配合量としては、エマルジョン中好ましくは10～80重量%である。10重量%未満ではラテックス濃度が低くなりすぎ、また80重量%を超えるとエマルジョンの安定性が悪くなり易く、流動性も低くなるので取扱いにくくなるため好ましくない。

【0011】乳化剤、一般式 $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ と $(\text{R}^3)_2\text{SiO})_m$ 及び／又は $\text{R}^4\text{O}(\text{R}^5)_2\text{SiO})_n$ で示されるオルガノポリシロキサン、及び水の混合物をホモミキサー、アジホモミキサー（商品名）、コンビミキサー（商品名）、コロイドミル等の高速攪拌装置によって粗乳化し続いて、重合終了時の平均粒径を50～200nmにする為に超高压ホモジナイザー及びマイクロフルイダイザー、ナノマイザー、アルティマイザー（以上何れも商品名）等の高剪断圧力乳化機で更に乳化分散する事が必要である。好ましい剪断圧力としては50～200MPaである。なおまた、使用した乳化剤が酸性を示すものであればそのまま重合工程に入って構わないが、酸性度が弱い場合或いは中性の乳化剤を使用した場合は重合時間が長くなるので、炭素数が6から18のアルキル基で置換されたアルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸、ポリオキシエチレン脂肪族フェニルエーテルサルフェート類、ポリオキシエチレン脂肪族サルフェート類等の有機酸、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸を添加して重合を促進する事が好ましい。また、ア

ルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸、ポリオキシエチレン脂肪族フェニルエーテルサルフェート類、ポリオキシエチレン脂肪族サルフェート類のナトリウム塩或いはカリウム塩を用いて乳化した際には、イオン交換樹脂を用いて酸型に変更しても良い。

【0012】この様にして得られた初期エマルジョンを重合するに際し、重合温度は好ましくは0～90℃、より好ましくは5～80℃である。0℃未満では重合温度が遅く工業的に好ましくなく、90℃を超えると重合中にエマルジョンの安定性が低下する事があり好ましくない。重合時間は好ましくは2～100時間で、抽出後の25℃における粘度が10,000mPa・s以上となる時間であれば、温度と時間を適宜選ぶ事が出来る。重合時間が2時間未満と短いと粘度が10,000mPa・sに到達しないので好ましくない。尚、粘度が10,000mPa・s未満では複合ゴムグラフトの耐衝撃性効果が弱いので、この粘度以上になるまで重合を続けなければならない。この重合反応後は塩基性物質を添加して中和する事によりエマルジョンの安定性が向上し、次工程でのラジカル重合を円滑に進行させるうえでも、pHを4～9程度に中和する事が好ましい。より好ましくは5～8である。この際使用する塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸水素ナトリウム等の無機アルカリやアンモニア、有機アミン類などが挙げられる。

【0013】本発明のオルガノポリシロキサン系複合ゴムは、上記にて得られたオルガノポリシロキサン系ラテックスの存在下で他の1種以上のゴム成分と複合化することにより得られるものである。より具体的には上記にて得られたオルガノポリシロキサン系ラテックスの存在下で他の1種以上のゴム成分を形成するモノマーを乳化重合することにより複合ゴムを得ることができる。ここで、他のゴム成分としては、ポリアルキル（メタ）アクリレート系ゴム及び／又は共役ジエン系ゴムであることが好ましい。

【0014】本発明における複合ゴムを構成するポリアルキル（メタ）アクリレート系ゴム成分は、アルキル（メタ）アクリレートと多官能性アルキル（メタ）アクリレートとの重合物である。アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 $n$ -ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、特に $n$ -ブチルアクリレートの使用が好ましい。多官能性アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えばアリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレー

ト、1, 4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、多官能性アルキル(メタ)アクリレートの使用量は、アルキル(メタ)アクリレート成分中0.1~5重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.5~3重量%である。アルキル(メタ)アクリレートや多官能性アルキル(メタ)アクリレートは単独または二種以上併用して用いられる。

【0015】また、本発明における複合ゴムを構成する共役ジエン系ゴム成分としては、共役ジエン系単量体を主成分として必要に応じて共重合可能な他のビニル単量体からなるものであり、好ましくは共役ジエン系単量体50~100重量%および共重合可能な他のビニル系単量体0~50重量%である。共役ジエン系単量体としてはブタジエン、クロロプレン、イソプレン等を挙げることができ、共役ジエン系単量体と共重合可能な他のビニル単量体としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体、アルキル基の炭素数が1~12のアルキル(メタ)アクリレート系単量体を例示でき、これらの単量体は2種以上組み合わせて用いても良い。

【0016】オルガノポリシロキサン系ラテックス存在下で他の1種以上のゴム成分を形成するモノマーを乳化重合してオルガノポリシロキサン系複合ゴムを製造する際、オルガノポリシロキサン成分の割合は3~20重量%である事が好ましい。該ポリオルガノシロキサン成分が3重量%未満では耐衝撃性に劣り好ましくない。また、20重量%を超えると、該ポリオルガノシロキサン成分中のアニオン活性剤の影響で、複合ゴムグラフトラテックスを塩析する際に泡立ち易くなるので好ましくない。更に、黒色成形品の漆黒度が劣り好ましくない。

【0017】本発明のオルガノポリシロキサン系複合ゴムラテックスの存在下、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体から選ばれた1種もしくは2種以上のラジカル重合性単量体をグラフト重合する製造方法に置いて、芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。特にスチレンが好ましい。シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。特にアクリロニトリルが好ましい。アルキル(メタ)アクリレート系単量体としては、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等が挙げられる。本発明において複合ゴム/ラジカル重合性単量体の比率には特に制限はないが、重量比で15~80/85~20である事が好ましい。また、複合ゴム系グラフト重合体のグラフト率には特に制限はないが、10~150%が好ましく、特に成形性と耐衝撃性のバランスから20~100%の範囲が好ましい。

【0018】本発明のグラフト重合体は、目的に応じて下記のスチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂に配合する事で耐衝撃性樹脂を製造する事が可能である。これらスチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体スチレン-マレイミド共重合体、アクリロニトリル-スチレン-マレイミド共重合体、ゴム強化ポリスチレン樹脂(HIPS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS樹脂)、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン樹脂(AES樹脂)、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン樹脂(MBS樹脂)、アクリロニトリル-n-ブチルアクリレート-スチレン樹脂(AAS樹脂)などが挙げられる。これらスチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂のうち、特にスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、HIPS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、MBS樹脂、AAS樹脂が好ましい。これらのブレンド比は、本発明のグラフト共重合体/スチレン系樹脂及び又はアクリル系樹脂(重量比)が、1~80/99~20である事が好ましい。グラフト共重合体が1重量部未満では、耐衝撃性改良効果が十分でなく、一方、80重量部を超えると、成型加工性が低下するため好ましくない。

【0019】[実施例]以下に本発明につき実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。なお、実施例中における「部」および「%」は特に断りのない限り重量基準である。

【0020】[参考例-1]フェニルトリエトキシシラン  
1. 3g、オクタメチルシクロテトラシロキサン34.9g、ラウリル硫酸ナトリウム 14g及びイオン交換水 79gの混合物をホモミキサーで1000rpm攪拌する事によりプリエマルジョンを得、続いて10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 35.0g及びイオン交換水 513g添加してこのエマルジョンを希釈した。さらにこれをナノマイザー(ナノマイザー株式会社・商品名)で100MPaの圧力で2回乳化分散を行った後、50℃、48時間重合を行い、更に10℃、24時間熟成を行って、10%炭酸ナトリウム水溶液 9.0gで中和してシリコンラテックス-1を調製した。尚、本ラテックスの105℃、3時間の不揮発分は32.9%、pH7.0、平均粒径 160nm、トルエン抽出後の25℃粘度 1,000,000Pa・s以上であった。尚、平均粒径はサブミクロン粒度分布測定装置 N4Plus型(ベックマン・コールター株式会社製)を用い20℃雰囲気下で測定した(以下参考例はすべて同様の方法で測定)。

【0021】[参考例-2]フェニルトリエトキシシラン



0.9g、オクタメチルシクロテトラシロキサン24.9g、15%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液 133g、10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液20.0g及びイオン交換水592gの混合物をホモミキサーで1000rpm攪拌する事によりブリエマルジョンを得、続いてこのエマルジョンをナノマイザーで100MPaの圧力で4回乳化分散を行った後、50℃、48時間重合を行い、更に25℃、24時間熟成を行って、10%炭酸ナトリウム水溶液5.6gで中和してシリコンラテックス-2を調製した。尚、本ラテックスの105℃、3時間の不揮発分は22.7%、pH7.0、平均粒径120nm、トルエン抽出後の25℃粘度1,000,000Pa・sであった。

【0022】[参考例-3]フェニルトリエトキシシラン

0.9g、オクタメチルシクロテトラシロキサン22.7g、式 $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{10}(\text{Ph}_2\text{SiO})_5\text{H}$ で表わされる直鎖状ポリシロキサンオリゴマー 22.5g、15%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液 133g、10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液20.0g及びイオン交換水592gの混合物をホモミキサーで1000rpm攪拌する事によりブリエマルジョンを得、続いてこのエマルジョンをナノマイザーで100MPaの圧力で2回乳化分散を行った後、50℃、48時間重合を行い、更に10℃、24時間熟成を行って、10%炭酸ナトリウム水溶液5.6gで中和してシリコンラテックス-3を調製した。尚、本ラテックスの105℃、3時間の不揮発分は24.2%、pH6.0、平均粒径120nm、トルエン抽出後の25℃粘度1,000,000Pa・s以上であった。

【0023】[参考例-4]フェニルトリエトキシシラン

1.3g、オクタメチルシクロテトラシロキサン34.9g、ラウリル硫酸ナトリウム 7g及びイオン交換水79gの混合物をホモミキサーで1000rpm攪拌する事によりブリエマルジョンを得、続いて10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 35.0g及びイオン交換水520g添加してこのエマルジョンを希釈した。さらにこれをゴーリンホモジナイザー（ゴーリン株式会社・商品名）で20MPaの圧力で2回乳化分散を行った後、50℃、48時間重合を行い、更に10℃、24時間熟成を行って、10%炭酸ナトリウム水溶液9.0gで中和してシリコンラテックス-4を調製した。尚、本ラテックスの105℃、3時間の不揮発分は32.5%、pH7.0、平均粒径320nm、トルエン抽出後の25℃粘度1,000,000Pa・s以上であった。

【0024】[参考例-5]オクタメチルシクロテトラシロキサン 350g、ラウリル硫酸ナトリウムの10%水溶液 35g及びイオン交換水571gの混合物をホモミキサーで1000rpm攪拌する事によりブリエマルジョンを得、続いて10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 35.0g添加して、これをゴーリンホモジナイザー（ゴーリン株式会社・商品名）で30MPaの圧力で2回乳化分散を行った後、50℃、24時間重合を行い、更に15℃、16時間熟成を行って、10%炭酸ナトリウム水溶液9.0gで中和してシリコンラテックス-5を調製した。尚、本ラテックスの105℃、3時間の不揮発分は31.2%、pH7.0、平均粒径280nm、トルエン抽出後の25℃粘度1,000,000Pa・sであった。

【0025】[参考例-6]フェニルトリエトキシシラン

1.3g、オクタメチルシクロテトラシロキサン34.9g、ラウリル硫酸ナトリウム 14g及びイオン交換水79gの混合物をホモミキサーで1000rpm攪拌する事によりブリエマルジョンを得、続いて10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 35.0g及びイオン交換水513g添加してこのエマルジョンを希釈した。さらにこれをナノマイザーで100MPaの圧力で2回乳化分散を行った後、50℃、48時間重合を行い、10%炭酸ナトリウム水溶液9.0gで中和してシリコンラテックス-6を調製した。尚、本ラテックスの105℃、3時間の不揮発分は32.9%、pH7.0、平均粒径160nm、トルエン抽出後の25℃粘度8,000Pa・sであった。

【0026】[実施例-1]窒素置換したガラスリアクターに、シリコンラテックス-1 12部（固形分換算）、純水 130部および過硫酸カリウム 0.3部を仕込み65℃に昇温した。その後、アクリル酸ブチル 87部、アリルメタクリレート 1部からなる混合モノマー溶液およびオレイン酸カリウム塩（花王製 OSソーブ） 1.1部を含む乳化剤水溶液 20部を各々4時間に亘って連続添加した。その後3時間重合を継続した。このようにして複合ゴムラテックス（H-1）を得た。次に、窒素置換したガラスリアクターに、複合ゴムラテックス（H-1） 50部（固形分換算）と純水80部、デキストリン 0.2部、無水ピロリン酸ナトリウム 0.1部および硫酸第1鉄 0.005部を添加した後、70℃に昇温した。その後、アクリロニトリル 12部、スチレン 38部、クメンハイドロパーオキシド 0.3部の混合液およびオレイン酸カリウム塩（花王製 OSソーブ） 1.1部を含む乳化剤水溶液 20部を4時間に亘り連続添加した。その後、重合を3時間継続し、重合を終了した。その後、塩析・脱水・乾燥し、グラフト重合体（A-1）を得た。グラフト重合体の評価は以下の方法で行い、評価結果を表2に示す。

【0027】[実施例-2～3、比較例-1～3]実施例-1において、シリコンラテックスを表1に示すように変更した以外は、同様に製造し、グラフト重合体 A-2～6を得た。グラフト重合体の評価は以下の方法で行った。結果を表2に示す。

【0028】[比較例-4]窒素置換したガラスリアク

ーに、純水150部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0部、過硫酸カリウム0.3部を仕込み65℃に昇温した。その後、アクリル酸ブチル97部、アクリロニトリル2部、アリルメタクリレート1部からなる混合モノマー溶液および純水20部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0部からなる乳化剤水溶液を各々4時間に亘って連続添加した。その後3時間重合を継続した。このようにして平均粒径150nmのアクリルゴムラテックス(H-7)を得た。次に、窒素置換したガラスリアクターに、アクリルゴムラテックス(H-7)50部(固形分換算)と純水80部、デキストリン0.2部、無水ピロリン酸ナトリウム0.1部および硫酸第1鉄0.005部を添加した後、70℃に昇温した。その後、アクリロニトリル12部、スチレン38部、クメンハイドロパーオキシド0.3部の混合液およびオレイン酸カリウム塩(花王製OSソープ)1.1部を含む乳化剤水溶液20部を4時間に亘り連続添加した。その後、重合を3時間継続し、重合を終了した。その後、塩析・脱水・乾燥し、グラフト重合体(A-7)を得た。グラフト重合体の評価は以下の方法で行った。結果を表2に示す。

【0029】[実施例-4]窒素置換したオートクレーブを減圧にし、シリコーンラテックス-112部(固形分換算)、ブタジエン88部、*t*-ドデシルメルカプタン0.15部、デキストリン0.2部、クメンハイドロパーオキシド0.3部、純水40部を仕込み65℃に昇温した。その後、純水10部、無水ピロリン酸ナトリウム0.1部および硫酸第1鉄0.005部を仕込み、重合を開始させ、液温を65℃で10時間保持した。途中3時間目と6時間目に純水5部、オレイン酸カリウム0.6部、クメンハイドロパーオキシド0.07部をそれぞれ添加した。このようにして複合ゴムラテックス(H-8)を得た。次に、窒素置換したガラスリアクターに、複合ゴムラテックス(H-8)50部(固形分換算)と純水80部、デキストリン0.2部、無水ピロリン酸ナトリウム0.1部および硫酸第1鉄0.005部を添加した後、70℃に昇温した。その後、アクリロニトリル12部、スチレン38部、*t*-ドデシルメルカプタン0.15部、クメンハイドロパーオキシド0.3部の混合液およびオレイン酸カリウム塩(花王製OSソープ)1.1部を含む乳化剤水溶液20部を4時間に亘り連続添加した。その後、重合を3時間継続し、重合を終了した。その後、塩析・脱水・乾燥し、グラフト重合体(A-8)を得た。その評価結果を表4に示す。

【0030】[実施例-5~6、比較例-5~7]実施例-4において、シリコーンラテックスを[表3]に示すよう

に変更した以外は、同様に製造し、グラフト重合体A-9~13を得た。グラフト重合体の評価は以下の方法で行った。結果を表4に示す。

【0031】[比較例-8]窒素置換したオートクレーブを減圧にし、純水150部、ブタジエン100部、*t*-ドデシルメルカプタン0.3部、オレイン酸カリウム1.6部、硫酸ナトリウム0.2部、過硫酸カリウム0.3部を仕込み65℃に昇温した。その後液温を65℃で15時間保持した。途中6時間目と10時間目に純水5部、オレイン酸カリウム0.8部をそれぞれ添加した。このようにして平均粒径160nmのブタジエンゴムラテックス(H-14)を得た。次に、窒素置換したガラスリアクターに、ブタジエンゴムラテックス(H-14)50部(固形分換算)と純水80部、デキストリン0.2部、無水ピロリン酸ナトリウム0.1部および硫酸第1鉄0.005部を添加した後、70℃に昇温した。その後、アクリロニトリル12部、スチレン38部、*t*-ドデシルメルカプタン0.15部、クメンハイドロパーオキシド0.3部の混合液およびオレイン酸カリウム塩(花王製OSソープ)1.1部を含む乳化剤水溶液20部を4時間に亘り連続添加した。その後、重合を3時間継続し、重合を終了した。その後、塩析・脱水・乾燥し、グラフト重合体(A-14)を得た。

【0032】グラフト重合体(A)の各種評価(実施例1~6、比較例1~8)は、以下の方法で行った。測定結果は表2、表4に示す。

#### 【0033】①耐衝撃性

グラフト重合体(A)40部、SAN樹脂(日本エイアンドエル(株)、230PC)60部の割合で混合し、40mm二軸押出機を用いて240℃にて熔融混合し、ペレットを得た。得られたペレットより射出成形機にて耐衝撃性測定用成形品を成形した。耐衝撃性はASTM D-256に準拠してノッチ付アイソット衝撃強度を測定した。23℃、1/4インチ。単位:MPa。

#### ②外観、漆黒度

グラフト重合体(A)40部、SAN樹脂(日本エイアンドエル(株)、230PC)60部の割合で混合し、更にカーボンブラック0.45部を添加混合し、40mm二軸押出機を用いて240℃にて熔融混合し、着色ペレットを得た。得られた着色ペレットより射出成形機にて100×60×3mm tの試験片を作製し、成形品表面を目視判定し、外観評価を行なった。漆黒度はJIS Z 8729に準拠した色相測定により評価した。

#### 【0034】

#### 【表1】

グラフト重合ゴム		シリコンラテックスの物性		
合体		ラテックス番号	平均粒径 (nm)	抽出粘度、25℃ (mPa・s)
種類				
A-1	H-1	シリコンラテックス-1	160	>1,000,000
A-2	H-2	シリコンラテックス-2	120	1,000,000
A-3	H-3	シリコンラテックス-3	120	>1,000,000
A-4	H-4	シリコンラテックス-4	320	>1,000,000
A-5	H-5	シリコンラテックス-5	280	1,000,000
A-6	H-6	シリコンラテックス-6	160	8,000

【0035】

【0036】

【表2】

【表3】

グラフト重合体 (A)	ラ-1	ラ-2	ラ-3	ラ-4	ラ-5	ラ-6	ラ-7
A-1	40						
A-2		40					
A-3			40				
A-4				40			
A-5					40		
A-6						40	
A-7							40
3A12抽出	60	60	60	60	60	60	60
抽出率 (%)							
25℃ (0.4%)	201	257	298	196	176	67	31
片断	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
抽出率 (%)	10	9	9	15	14	13	9

グラフト重合ゴム		シリコンラテックスの物性		
合体		ラテックス番号	平均粒径 (nm)	抽出粘度、25℃ (mPa・s)
種類				
A-8	H-8	シリコンラテックス-1	160	>1,000,000
A-9	H-9	シリコンラテックス-2	120	1,000,000
A-10	H-10	シリコンラテックス-3	120	>1,000,000
A-11	H-11	シリコンラテックス-4	320	>1,000,000
A-12	H-12	シリコンラテックス-5	280	1,000,000
A-13	H-13	シリコンラテックス-6	160	8,000

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は次のように特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大きい。

【表4】

1. 本発明に係る製造法によれば、簡便かつ工業的に生産性の高いグラフト重合体を製造する事ができる。
2. 本発明によって得られたグラフト重合体は、スチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂に配合する事により、耐衝撃性、樹脂外観が良好で、黒色成形品の漆黒度に優れた極めて商品価値の高い耐衝撃性樹脂を製造する事ができる。

グラフト重合体 (A)	ラ-1	ラ-2	ラ-3	ラ-4	ラ-5	ラ-6	ラ-7	ラ-8
A-8	40							
A-9		40						
A-10			40					
A-11				40				
A-12					40			
A-13						40		
A-14							40	
3A12抽出	60	60	60	60	60	60	60	60
抽出率 (%)								
25℃ (0.4%)	245	204	292	255	192	63	51	
片断	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
抽出率 (%)	4	3	3	8	7	6	3	

【0038】

フロントページの続き

(72)発明者 大澤 芳人  
群馬県高崎市飯塚町760-1

Fターム(参考) 4J002 AC023 AC033 AC063 AC093  
BC031 BC061 BC071 BC101  
BG043 BG053 BG063 BG101  
BN061 BN121 BN151 BN161  
BN172 GG00 GH00  
4J011 AA08 BA08 KA01 KB04 KB08  
4J026 AB44 AC32 BA05 BA06 BA07  
BA31 BA36 BA46 BA47 BA49  
BB01 BB02 DA04 DA15 DA18  
GA02 GA06 GA07 GA09